

Verfahren zur Herstellung von Aminen

Beschreibung

- 5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Aminen durch katalytische Hydrierung der entsprechenden Nitroverbindungen sowie neue Katalysatoren zur Durchführung dieses Verfahrens.

10 Die Herstellung von Aminen, insbesondere von aromatischen Mono-, Di- und/oder Polyaminen durch katalytische Hydrierung der entsprechenden Mono-, Di- und/oder Polynitroverbindungen ist seit langem bekannt und vielfach in der Literatur beschrieben. Ein in der Technik häufig eingesetztes aromatisches Amin ist das Toluylendiamin (TDA), das zu Toluylendiisocyanat weiterverarbeitet werden kann und durch Hydrierung Dinitrotoluol (DNT) hergestellt wird. Ein Problem bei der Hydrierung von DNT
15 ist die verstärkte Bildung von Nebenprodukten, neben Leichtsiedern, zumeist desaminierte und kernhydrierte Produkten, kommen häufig höhermolekulare oder teerartige Produkte vor, die neben der Verringerung der Ausbeute des Verfahrens auch zu einer vorzeitigen Desaktivierung des Katalysators führen können.

- 20 Als Hydrierkatalysatoren werden, wie beispielsweise in EP-A-0 124 010 beschrieben, häufig Metalle der VIII. Nebengruppe des Periodensystems, insbesondere Raney-Eisen, Raney-Kobalt und Raney-Nickel, eingesetzt.

- 25 Häufig werden für die Hydrierung von Nitroaromaten auch Katalysatoren eingesetzt, die Edelmetalle, insbesondere Palladium, oder auch Platin, enthalten. Bekannt sind hierbei auch Katalysatoren, die Platin und Nickel enthalten.

- 30 So beschreibt US 3,127,356 ein Verfahren zur Herstellung von Hydrierkatalysatoren, die für die Hydrierung von DNT zu TDA eingesetzt werden können. Die Katalysatoren enthalten einen Träger, eine oleophile Kohlenstoffkomponente, wie zum Beispiel ein Ruß, auf der die Metalle aufgebracht sind. Dabei liegt das Nickel im Katalysator als Oxid oder Hydroxid vor.

- 35 US 5,214,212 beschreibt ein Verfahren zur Kernhydrierung von aromatischen Aminen. Als Katalysator wird ein Edelmetallkatalysator eingesetzt, der zusätzlich mit weiteren Metallen, unter anderem Nickel, dotiert sein kann. Als Edelmetall kann Platin im Gemisch mit anderen Edelmetallen eingesetzt werden. Dabei liegen die Edelmetalle im Katalysator als Metalle und die dotierten Metalle in Form von Salzen vor.

- 40 In DE 39 28 329 wird ein Verfahren zur Herstellung von chlórsubstituierten aromatischen Aminen aus den entsprechenden Nitroverbindungen beschrieben. Der bei

diesem Verfahren eingesetzte Katalysator besteht aus Aktivkohle als Träger, auf die Platin und ein weiteres Metall, insbesondere Nickel, aufgebracht sind.

5 In EP 595 124 wird ein Verfahren zur Herstellung von chloresubstituierten aromatischen Aminen aus den entsprechenden Nitroverbindungen beschrieben. Der verwendete Katalysator enthält Platin und Nickel auf Aktivkohle. Dabei wird zunächst Platin auf der Aktivkohle aufgebracht und reduziert und danach Nickel in Form eines Salzes auf den Träger aufgebracht. Das Nickel liegt bei diesem Katalysator als Hydroxid vor.

10 In EP 768 917 wird ein Katalysator zur Herstellung von Carbonsäure-Salzen beschrieben. Dieser besteht aus einem Ankermetall, beispielsweise Platin, das teilweise in einem alkaliresistenten Träger eingebettet ist und mindestens teilweise mit einem katalytisch wirkenden nichtedlen Metall, beispielsweise Nickel, durch stromloses Überziehen beschichtet wird. Bei diesem Katalysator liegen die beiden Metalle als getrennte
15 Phasen auf dem Träger vor.

In US 4,185,036 wird ein Verfahren zur Hydrierung von Mischungen von Nitroaromaten beschrieben. Die verwendeten Katalysatoren enthalten Platin und gegebenenfalls ein weiteres Metall, beispielsweise Nickel, auf Aktivkohle. Das weitere Metall liegt dabei in
20 Form des Oxids oder Hydroxids auf dem Träger vor.

DE 199 11 865 und DE 196 36 214 beschreiben Verfahren zur Hydrierung von Dinitrotoluol. Die eingesetzten Katalysatoren enthalten Iridium sowie mindestens ein Dotierungselement, beispielsweise Nickel oder Platin.

25 WO 03/39743 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von TDA unter Verwendung eines Hydrierkatalysators, bestehend aus Platin, einem weiteren Edelmetall und einem unedlen Metall.

30 Ständige Aufgabe bei der Hydrierung von DNT zu TDA ist die weitere Erhöhung der Ausbeute und insbesondere die Verbesserung der Selektivität des Verfahrens, um so die Nebenreaktionen, die zur Bildung von hochmolekularen Nebenprodukten oder zur Bildung von Leichtsiedern führen, zurückzudrängen. Weiterhin sollte der Katalysator auch bei höheren Reaktionstemperaturen stabil sein und keine Verschlechterung der
35 Selektivität des Verfahrens zulassen.

Aufgabe der Erfindung war es demzufolge, Katalysatoren für die Hydrierung von aromatischen Nitroverbindungen zu den entsprechenden Aminen, insbesondere von DNT zu TDA, bereitzustellen, die zu einer höheren Ausbeute und Selektivität des Verfahrens
40 führen und auch bei höheren Reaktionstemperaturen keine Verschlechterung der Verfahrensführung zulassen.

Diese Aufgabe konnte überraschenderweise gelöst werden durch die Verwendung von Hydrierkatalysatoren, bei denen Platin und Nickel in Form einer Legierung auf einem Träger vorliegen.

- 5 Gegenstand der Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung von aromatischen Nitroverbindungen zu den entsprechenden Aminen, insbesondere Toluyldiamin durch katalytische Hydrierung von Dinitrotoluol, in Gegenwart von Hydrierkatalysatoren, dadurch gekennzeichnet, dass Hydrierkatalysatoren eingesetzt werden, bei denen Nickel und Platin auf einem Träger in Form einer Legierung mit einem Atom-
10 verhältnis von Nickel zu Platin in der Legierung zwischen 30:70 und 70:30 vorliegen.

- Legierungen aus Platin und Nickel mit anderen Atomverhältnissen sind für das erfindungsgemäße Verfahren prinzipiell auch brauchbar, sie führen jedoch, insbesondere bei der Durchführung der Hydrierung bei höheren Temperaturen, zu
15 geringen Ausbeuten an TDA.

- Das Atomverhältnis von Nickel zu Platin liegt insbesondere bei zwischen 45:55 und 55:45. Das Atomverhältnis wurde mittels EDXS (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy)
20 bestimmt.

- Der Katalysator enthält zumeist ca. 1 bis 15 nm große, feinkristalline Metallpartikeln der Pt-Ni Legierung verteilt auf den Kohlenstoffteilchen. Stellenweise können 1- bis 2-mm-große Ni-Pt Teilchenagglomerate oder -aggregate, aber auch vereinzelt reine Ni oder
25 Pt Teilchen auf dem Träger vorkommen. Die Elektronenbeugungslinien der Metallteilchen liegen zwischen denen von Pt und Ni, welche die Legierungsbildung zusätzlich belegt. Die Metallpartikeln sind meist polykristallin, und können mit einem hoch-auflösenden TEM (FEG-TEM: Field Emission Gun-Transmission Electron Microscopy) charakterisiert werden.

- 30 Als Träger für die Katalysatoren können die hierfür üblichen und bekannten Materialien eingesetzt werden. Vorzugsweise werden Aktivkohle, Ruß, Graphit oder Metalloxide, bevorzugt hydrothermal stabile Metalloxide, wie z.B. ZrO_2 , TiO_2 , eingesetzt. Bei Graphit sind die HSAG (High Surface Area Graphite) mit einer Oberfläche von 50 bis 300 m²/g besonders bevorzugt. Besonders bevorzugt sind die physisch oder chemisch aktivierte
35 Aktivkohle oder Ruße, wie Acetylenruß.

- Der erfindungsgemäß verwendete Katalysator wird vorzugsweise in einer Menge von 0,01 bis 10, vorzugsweise 0,1 bis 5, besonders bevorzugt 0,2 bis 2 Gew.-%, bezogen
40 auf das Reaktionsgemisch, eingesetzt.

Der Katalysator wird zumeist in reduziertem und passiviertem Zustand in den Reaktor eingebracht. Unter dem reduzierten und passivierten Zustand des Katalysators wird verstanden, dass der Katalysator nach der Herstellung aktiviert ist, danach jedoch, aus Sicherheitsgründen, die aktiven Zentren, beispielsweise durch Überleiten von Sauerstoff oder Kohlendioxid, passiviert werden. Alternativ kann der Katalysator unter einer inerten Atmosphäre oder in einem nicht leicht-entzündlichen Lösungsmittel ausgebaut und stabilisiert werden, beispielsweise in Wasser, TDA/Wasser oder höheren Alkoholen, wie Butanol oder Ethylenglykol.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann kontinuierlich oder diskontinuierlich unter Verwendung üblicher Reaktoren bei üblichen Verfahrensparametern, wie Druck und Temperatur, durchgeführt werden.

Vorzugsweise wird die erfindungsgemäße Hydrierung bei Drücken im Bereich von 5 bis 100 bar, besonders bevorzugt bei 10 bis 40 bar, insbesondere bei 20 bis 25 bar, durchgeführt.

Bevorzugt wird die erfindungsgemäße Hydrierung bei einer Temperatur im Bereich von 80 bis 250°C, besonders bevorzugt im Bereich von 100 bis 220°C und insbesondere im Bereich 160 bis 200°C durchgeführt.

Zumeist wird die Hydrierung in Form einer kontinuierlichen Suspensionshydrierung in üblichen und geeigneten Reaktoren durchgeführt. Als Reaktoren kommen beispielsweise Rührkessel oder Schlaufenreaktoren, wie zum Beispiel Strahlschlaufenreaktoren, sogenannte Loop-Venturi-Reaktoren, oder Schlaufenreaktoren mit innerer Strömungsumkehr, wie in WO 00/35852 beschrieben, zum Einsatz. Zur Abtrennung der Katalysatoren vom ausgeschleusten Reaktionsgemisch können beispielsweise Querstromfilter eingesetzt werden. Ein derartiges Verfahren ist beispielsweise in WO 03/66571 beschrieben.

Als Hydriergase können beliebige Gase verwendet werden, die freien Wasserstoff enthalten und keine schädlichen Mengen an Katalysatorgiften wie beispielsweise Kohlenmonoxid aufweisen. So können beispielsweise Reformierabgase verwendet werden. Möglich sind auch Gemische aus Wasserstoff mit Stickstoff und/oder Kohlendioxid, wie beispielsweise in DE 10105277 beschrieben. Vorzugsweise wird jedoch reiner Wasserstoff als Hydriergas verwendet.

Die bei der Hydrierung gebildeten Amine werden dem Hydriervorgang kontinuierlich oder diskontinuierlich entzogen und einer Aufarbeitung, beispielsweise einer destillativen Nachbehandlung, unterworfen.

- Vorzugsweise werden im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens aromatische Nitroverbindungen mit einer oder mehreren Nitrogruppen und 6 bis 18 C-Atomen, bspw. Nitrobenzole, wie z.B. o-, m-, p-Nitrobenzol, 1,3-Dinitrobenzol, Nitrotoluole, wie z.B. 2,4-, 2,6-Dinitrotoluol, 2,4,6-Trinitrotoluol, Nitroxylöle, wie z.B. 1,2-Dimethyl-3-, 1,2-Dimethyl-4-, 1,4-Dimethyl-2-, 1,3-Dimethyl-2-, 2,4-Dimethyl-1- und 1,3-Dimethyl-5-nitrobenzol, Nitronaphthaline, wie z.B. 1-, 2-Nitronaphthalin, 1,5 und 1,8-Dinitronaphthalin, Chlornitrobenzole, wie z.B. 2-Chlor-1,3-, 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol, o-, m-, p-Chlornitrobenzol, 1,2-Dichlor-4-, 1,4-Dichlor-2-, 2,4-Dichlor-1- und 1,2-Dichlor-3-nitrobenzol, Chlornitrotoluole, wie z.B. 4-Chlor-2, 4-Chlor-3-, 2-Chlor-4- und 2-Chlor-6-nitrotoluol, Nitroaniline, wie z.B. o-, m-, p- Nitroanilin; Nitroalkohole, wie z.B. Tris-(hydroxymethyl)nitromethan, 2-Nitro-2-methyl-, 2-Nitro-2-ethyl-1,3-propandiol, 2-Nitro-1-butanol und 2-Nitro-2-methyl-1-propanol sowie beliebige Gemische aus zwei oder mehreren der genannten Nitroverbindungen eingesetzt.
- 15 Bevorzugt werden nach dem erfindungsgemäßen Verfahren aromatische Nitroverbindungen, vorzugsweise Mononitrobenzol, Methylnitrobenzol oder Methylnitrotoluol und insbesondere 2,4-Dinitrotoluol oder dessen technische Gemische mit 2,6-Dinitrotoluol, wobei diese Gemische vorzugsweise bis zu 35 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgemisch, an 2,6-Dinitrotoluol mit Anteilen von 1 bis 5 Prozent an vicinalem DNT und 0,5 bis 1,5 % an 2,5- und 3,5-Dinitrotoluol aufweisen, zu den entsprechenden Aminen hydriert.
- 20 Im erfindungsgemäßen Verfahren kann die aromatische Nitroverbindung in reiner Form, als Mischung mit dem entsprechenden Di- und/oder Polyamin, als Mischung mit dem entsprechenden Di- und/oder Polyamin und Wasser, als Mischung mit dem entsprechenden Di- und/oder Polyamin, Wasser und einem alkoholischen Lösungsmittel oder als Mischung mit dem entsprechenden Di- und/oder Polyamin, Wasser, einem alkoholischen Lösungsmittel und einem katalysatorreaktivierenden Zusatz eingesetzt werden, wobei jeweils auch Gemische aus zwei oder mehr der oben genannten Nitroverbindungen, der entsprechenden Aminverbindungen, dem alkoholischen Lösungsmittel und dem katalysatorreaktivierenden Zusatz eingesetzt werden können.
- 25
- 30
- 35 Sofern ein oben beschriebenes Gemisch eingesetzt wird, liegt das Verhältnis von Aminverbindung zu Wasser vorzugsweise im Bereich von 10:1 bis 1:10, besonders bevorzugt im Bereich von 4:1 bis 1:1 und das Verhältnis des Amin/Wasser-Gemischs zu mindestens einem alkoholischen Lösungsmittel vorzugsweise bei 1000:1 bis 1:1, besonders bevorzugt bei 50:1 bis 5:1.
- 40 Wie sich aus dem oben gesagten ergibt, kann beim erfindungsgemäßen Verfahren die Hydrierung unter Abwesenheit oder in Gegenwart eines alkoholischen Lösungsmittels und eines katalysatorreaktivierenden Zusatzes durchgeführt werden.

Sofern ein alkoholisches Lösungsmittel und ein katalysatorreaktivierender Zusatz verwendet werden, können selbstverständlich auch Gemische aus zwei oder mehr davon zugesetzt werden.

- 5 Als alkoholische Lösungsmittel werden niedere aliphatische Alkohole mit 1 bis 6 C-Atomen, vorzugsweise Methanol, Ethanol oder Propanol einzeln oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon verwendet.

- 10 Als katalysatorreaktivierende Zusätze werden vorzugsweise aprotische Lösungsmittel, insbesondere, DMF, Dioxan oder THF oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon eingesetzt.

- 15 Die Menge der eingesetzten alkoholischen Lösungsmittel und der katalysatorreaktivierenden Zusätze ist im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens nicht in besonderer Weise beschränkt und kann je nach Bedarf frei gewählt werden.

- 20 Überraschenderweise ist es jedoch auch möglich, die Hydrierung aromatischer Nitroverbindungen nach dem erfindungsgemäßen Verfahren ohne die Verwendung von Lösungsmitteln durchzuführen. Bei dieser Verfahrensweise vereinfacht sich die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches nach der Hydrierung, außerdem werden Nebenreaktionen mit dem Lösungsmittel völlig unterbunden.

- 25 Um Nebenreaktionen zu unterdrücken, ist es bevorzugt, das Verfahren so zu führen, dass der Katalysator an seiner Belastungsgrenze gefahren wird. Dies kann beispielsweise durch die Menge der zudosierten Nitroverbindung, die Menge des Katalysators im Reaktionsgemisch, die Temperatur oder den Druck gesteuert werden.

- 30 Unter der Belastungsgrenze des Katalysators wird die Menge der hydrierbaren Stickstoff- und Sauerstoffatome enthaltenden Gruppen verstanden, die vom Katalysator bei gegebenen Druck- und Temperaturbedingungen hydriert werden können. Bei den Stickstoff- und Sauerstoffatome enthaltenden Gruppen kann es sich neben Nitrogruppen auch um Nitrosogruppen und Hydroxylamingruppen handeln.

- 35 Die Herstellung der erfindungsgemäßen Katalysatoren erfolgt beispielsweise, indem der Träger vorgelegt und mit einer wässrigen Lösung der Platin- und Nickelsalze zusammengebracht wird. Dabei sollte die Menge des zur Lösung der Salze verwendeten Wassers so bemessen sein, dass eine knetbare Paste entsteht. Vorzugsweise wird das Wasser in einer Menge von 100 bis 200 Gew.-% der Trägermasse eingesetzt. Als Metallsalze kommen insbesondere Nitrate oder Chloride zum Einsatz, wobei Nitrate 40 wegen ihrer geringeren Korrosivität bevorzugt sind. Die Paste wird gemischt und danach das Wasser bei geringem Druck und Temperaturen im Bereich zwischen 50 und 100°C verdampft, beispielsweise in einem Rotationsverdampfer oder einem Ofen.

Aus Sicherheitsgründen kann das Verdampfen in einem Stickstoffstrom erfolgen. Die Fixierung der Metalle auf dem Träger bei der Verwendung von Chloriden als Metallsalze kann durch Reduktion mit Wasserstoff erfolgen. Hierbei kann jedoch Korrosion auftreten. Bevorzugt werden die Metalle daher alkalisch fixiert. Dies erfolgt insbesondere durch Zugabe einer wässrigen Lösung von Alkalicarbonaten und nachfolgendes anionfrei waschen des Trägers. Alternativ können die Metalle auch alkalisch, insbesondere bei einem pH-Wert im Bereich von 8 bis 9, aus einer überstehenden Lösung auf den Träger gefällt werden. Danach wird der Träger getrocknet, vorzugsweise wie oben beschrieben, und mit Wasserstoff reduziert. Dies kann beispielsweise in einem Drehkugelofen erfolgen. Vor dem Ausbau des Katalysators wird dieser passiviert, beispielsweise unter einem Inertgas, wie Stickstoff, der Spuren von Luft, vorzugsweise nicht mehr als 10 Vol.-%, enthält.

Durch die Verwendung der erfindungsgemäßen Katalysatoren ist es möglich, die Hydrierung von DNT zu TDA auch bei Temperaturen im Bereich zwischen 160 und 250°C, insbesondere 160 bis 200°C, bei denen sich bei Verwendung herkömmlicher Katalysatoren die Selektivität der Umsetzung stark verschlechtert, durchzuführen. Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur ist vorteilhaft da die Löslichkeiten der einzelnen Komponente höher ist, als auch nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur zu. Man kann also die RZA (Raum Zeit Ausbeute) erhöhen, solange die Reaktionsenergie sicher abgeführt werden kann. Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur ist vorteilhaft da bei höherer Temperatur die Reaktionsenergie zu nutzen gemacht werden kann durch zum Beispiel Dampferzeugung. Dies ist sicher wirtschaftlich für Temperaturen ab 160° C. Die erzeugte Menge Dampf kann dann eingesetzt werden um z.B. Kühlungsaggregaten zu aktivieren, oder um endotherme Reaktionen zu betreiben.

Die Erfindung soll in den folgenden Beispielen näher erläutert werden.

Beispiel 1

Ein Aktivkohleträger Norit® SX + wurde in einer Schale vorgelegt und Pt(II)Nitrat für 3 Gew.-% Platin, bezogen auf das Gewicht des Katalysators, und Ni(II)Nitrat-Hexahydrat für 1 Gew.-% Nickel, bezogen auf das Gewicht des Katalysators, wurden in Wasser in einer Menge von 100 Gew.-% der Menge des Trägers gelöst und zu dem Träger gegeben, so dass eine knetbare Paste entstand. Die Paste wurde gut gemischt. Das Lösungsmittel Wasser wurde in einem Rotationsverdampfer unter leichtem Sieden bei 60°C und einem Druck von 0,2 bis 0,4 bar verdampft. Die Metalle wurden auf den Träger durch Zugabe einer Lösung von Natriumcarbonat in einer Menge von 16 Gew.-% der Trägermenge in 100 Gew.-% der Trägermenge Wasser, alkalisch fixiert, und die Probe nitratfrei gewaschen. Der so erhaltene Katalysator wurde bei 80°C getrocknet, bevor er 4 Stunden bei 400°C unter Wasserstoffstrom in einem Drehkugelofen reduziert wurde. Vor dem Ausbau wurde der Katalysator in verdünnter Luft

(5 Vol.-% Luft in Stickstoff) bei Raumtemperatur passiviert. Der so erhaltene Katalysator wird als Katalysator A bezeichnet.

- 5 Der so erhaltene Katalysator hatte einen Gehalt von 2,9 Gew.-% Platin und 0,97 Gew.-% Nickel. Dies entsprach einem Atomverhältnis von 48:52.

Beispiel 2 (Vergleich)

- 10 Es wurde Verfahren wie in Beispiel 1, jedoch wurde nur Nickelsalz für 0,25 Gew.-% Nickel eingesetzt. Der so erhaltene Katalysator wird als Katalysator B bezeichnet. Das Atomverhältnis von Platin zu Nickel betrug 78:22.

Beispiel 3 (Vergleich)

- 15 Der in Beispiel 1 verwendete Träger wurde in Wasser zu einer 10%igen Suspension suspendiert. Dazu wurden die in Beispiel 1 beschriebenen Metallsalze in dem in Beispiel 1 beschriebenen Verhältnis gegeben und mit Ammoniumformiat unter Rückfluss für 2 Stunden gekocht. Der so erhaltene Katalysator wurde nitratfrei gewaschen. In diesem Procedere wurde das Platin reduziert, das Nickel lag auf den Träger in Form des Hydroxids oder Oxids vor. Der so erhaltene Katalysator wird als Katalysator C bezeichnet.
- 20

- Platin und Nickel lagen bei diesem Katalysator nicht als Legierung, sondern in Form von diskreten Partikeln vor.

25

Beispiel 4

- Es wurde verfahren wie in Beispiel 3, es wurde jedoch kein Nickelsalz zugesetzt. Der so erhaltene Katalysator wird als Katalysator D bezeichnet.

30

Katalysator E (5 % Pd/C)

Kommerzieller, 5 Gew.-% auf Aktivkohle Pd enthaltender Referenzkatalysator (50 % wasserfeucht).

35

Katalysator F

Kommerzieller Nickelkatalysator auf einem ZrO_2 -Träger.

Beispiel 5

- 40 Hydrierung von DNT zu TDA

Die Hydrierung von DNT zu TDA, wurde in einem 300 ml kontinuierlichen Rührkessel durchgeführt, der Katalysator wurde mechanisch im Reaktor zurückgehalten.

Der Katalysator wurde im Wasser suspendiert und im Reaktor gebracht (Katalysatormenge 1 bis 2 Gew.-% des Flüssigkeitsvolumens des Reaktors), auf Temperatur gebracht unter einem H_2 -Druck von 22 bar wurde DNT in einer solchen Menge kontinuierlich als Schmelze zudosiert, dass eine Raum-Zeit-Ausbeute von $400 \text{ kg}_{TDA}/\text{m}^3, \text{h}$ eingestellt wurde. Proben wurden mittels Gaschromatographie analysiert: Die TDA Ausbeute, Bildung von Hochsiedern und Leichtsiedern wurde verfolgt. Die Raum-Zeit-Ausbeute bei niedriger Temperatur (125°C) lag bei ca. $400 \text{ kg}_{TDA}/\text{m}^3, \text{h}$, bei höherer Temperatur wurde er variiert 400 bis $700 \text{ kg}_{TDA}/\text{m}^3, \text{h}$. Bei noch höherer Raum-Zeit-Ausbeute stieg der Reaktortemperatur weiter an, bedingt durch die limitierte Kühlleistung des Reaktors.

Die Temperaturen sowie die Ergebnisse sind der Tabelle 1 zu entnehmen.

Tabelle

Beispiel	Katalysator	Temperatur	RZA ($\text{kg}_{TDA}/\text{m}^3, \text{h}$)	TDA (%)
1. Vergleich	F	125°C	Ca. 400	98,9
	F	180°C	Katalysator ist nicht stabil	-
2. Vergleich	E	140°C	Ca. 400	98,0
	E	180°C	Ca. 400	Ca. 75
3. Vergleich	D	125°C	Ca. 400	99,2
	D	180°C	Ca. 400	98,7
	D	180°C	Ca. 700	98,8
4. Vergleich	C	180°C	Ca. 700	99,1
5. Vergleich	B	180°C	Ca. 700	98,9
Erfindungsgemäß	A	180°C	Ca. 700	99,3
	A	140°C	Ca. 400	99,5

Die Beispiele zeigen, dass der kommerzielle Katalysator F bei niedriger Temperatur sehr gute Ausbeute ergibt, der Katalysator E ist dem Katalysator F deutlich unterlegen. Katalysator D ergibt bei niedriger Temperatur sehr gute Ausbeute, bei höherer Temperatur ist sie gering. Eine Erhöhung der Katalysatorbelastung, beispielsweise durch Erhöhung der Raum-Zeit-Ausbeute kann die TDA Selektivität ein wenig verbessern. Nur mit Katalysator A kann sowohl bei hohen als auch bei niedrigen Temperaturen eine hohe Selektivität erreicht werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Hydrierung von aromatischen Nitroverbindungen zu den entsprechenden Aminen in Gegenwart von Hydrierkatalysatoren, dadurch gekennzeichnet, dass Hydrierkatalysatoren eingesetzt werden, bei denen Nickel und Platin auf einem Träger in Form einer Legierung mit einem Atomverhältnis von Nickel zu Platin in der Legierung zwischen 30:70 und 70:30 vorliegen.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als aromatische Nitroverbindung Dinitrotoluol eingesetzt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Atomverhältnis von Nickel zu Platin in der Legierung zwischen 40:60 und 60:40 beträgt.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Atomverhältnis von Nickel zu Platin in der Legierung zwischen 45:55 und 55:45 beträgt.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator in einer Menge von 0,01 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Reaktionsmischung, eingesetzt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator in einer Menge von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Reaktionsmischung, eingesetzt wird.
7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator in einer Menge von 0,2 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die Reaktionsmischung, eingesetzt wird.
8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Hydrierung bei einer Temperatur im Bereich von 80 bis 250°C durchgeführt wird.
9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der eingesetzte Katalysator an seiner Belastungsgrenze gefahren wird.
10. Katalysatoren zur Hydrierung von Dinitrotoluol zu Toluyldiamin, dadurch gekennzeichnet, dass sie Nickel und Platin auf einem Träger in Form einer Legierung mit einem Atomverhältnis von Nickel zu Platin in der Legierung zwischen 40:60 und 60:40 aufweisen.
11. Katalysatoren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass Atomverhältnis von Nickel zu Platin in der Legierung zwischen 45:55 und 55:45 liegt.

12. Katalysatoren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass der Träger ausgewählt ist aus der Gruppe, enthaltend Aktivkohle, Ruß, Graphit und Metalloxide.
- 5
13. Verwendung von Katalysatoren nach Anspruch 10 zur Hydrierung von Dinitrotoluol. Nickel zu Platin in der Legierung zwischen 30:70 und 70:30 vorliegen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/011642

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07C209/36 B01J23/89

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	YASUYUKI MATSUMURA ET AL.: "Synergic Effect of Nickel and Platinum Supported on Silica in Catalytic Methanol Decomposition" CHEMICAL COMMUNICATIONS - CHEMCOM., 1997, XP002315664 GBROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY. the whole document	10-12
X	A. J. RENOUPREZ ET AL.: "Catalytic Activity of Alumina Supported Platinum-Nickel Alloys" STUDIES IN SURFACE SCIENCE AND CATALYSIS, 1981, pages 173-185, XP008042149 page 173 - page 182 ----- -/--	10-12

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

31 January 2005

Date of mailing of the international search report

21/02/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Zervas, B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/011642

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 595 124 A (BAYER AG) 4 May 1994 (1994-05-04) cited in the application claims; example 9 -----	1,10
A	DE 199 11 865 A (DEGUSSA-HÜLS AG) 28 September 2000 (2000-09-28) cited in the application claims; examples -----	1,10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/011642

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0595124	A	04-05-1994	DE 4236203 A1	28-04-1994
			DE 59306174 D1	22-05-1997
			EP 0595124 A1	04-05-1994
			JP 6199744 A	19-07-1994
			US 5410085 A	25-04-1995
DE 19911865	A	28-09-2000	DE 19911865 A1	28-09-2000
			BR 0001335 A	25-03-2003
			EP 1036784 A1	20-09-2000
			JP 2000281631 A	10-10-2000

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/011642

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C07C209/36 B01J23/89

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07C B01J

Rechercherte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	YASUYUKI MATSUMURA ET AL.: "Synergic Effect of Nickel and Platinum Supported on Silica in Catalytic Methanol Decomposition" CHEMICAL COMMUNICATIONS - CHEMCOM., 1997, XP002315664 GBROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY. das ganze Dokument	10-12
X	A. J. RENOUPREZ ET AL.: "Catalytic Activity of Alumina Supported Platinum-Nickel Alloys" STUDIES IN SURFACE SCIENCE AND CATALYSIS, 1981, Seiten 173-185, XP008042149 Seite 173 - Seite 182	10-12

-/--

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindertischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindertischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

31. Januar 2005

Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

21/02/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Zervas, B

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 595 124 A (BAYER AG) 4. Mai 1994 (1994-05-04) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche; Beispiel 9 -----	1,10
A	DE 199 11 865 A (DEGUSSA-HÜLS AG) 28. September 2000 (2000-09-28) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche; Beispiele -----	1,10

INTERNATIONAL RESEARCH REPORT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/011642

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0595124 A	04-05-1994	DE 4236203 A1	28-04-1994
		DE 59306174 D1	22-05-1997
		EP 0595124 A1	04-05-1994
		JP 6199744 A	19-07-1994
		US 5410085 A	25-04-1995
DE 19911865 A	28-09-2000	DE 19911865 A1	28-09-2000
		BR 0001335 A	25-03-2003
		EP 1036784 A1	20-09-2000
		JP 2000281631 A	10-10-2000